(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4416850号
(P4416850)

(45)発行日　平成22年2月17日(2010.2.17)　(24)登録日　平成21年12月4日(2009.12.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z
C09J 133/14	(2006.01)	C09J	133/14	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06	

請求項の数 5　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平10-225213
(22)出願日　平成10年7月27日(1998.7.27)
(65)公開番号　特開2000-44896(P2000-44896A)
(43)公開日　平成12年2月15日(2000.2.15)
審査請求日　平成17年4月15日(2005.4.15)

(73)特許権者　000102980
リンテック株式会社
東京都板橋区本町２３番２３号
(74)代理人　100091292
弁理士　増田　達哉
(74)代理人　100091627
弁理士　朝比　一夫
(72)発明者　奥田　卓也
埼玉県与野市下落合６－１２－８　ファインキャッスル３０３

審査官　藤原　浩子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐熱再剥離性粘着フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

耐熱性基材と、粘着剤層とを有する耐熱再剥離性粘着フィルムであって、

前記粘着剤層は、官能基含有モノマー成分を含むアクリル系粘着剤と、架橋剤としての脂肪族ポリイソシアナートとを含有し、

前記耐熱性基材と前記粘着剤層との間の接着力を増強する接着力増強手段として前記耐熱性基材と前記粘着剤層との間に中間層を有し、

前記中間層は、ポリエステル樹脂と、架橋剤として脂肪族ポリイソシアナートと、スズ系架橋促進剤とを含むことを特徴とする耐熱再剥離性粘着フィルム。

【請求項２】

前記粘着剤層は、スズ系の架橋促進剤を含む請求項１に記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【請求項３】

前記粘着剤層は、常温下での接着力をＡ、加熱後常温に戻したときの接着力をＢとしたとき、Ｂ／Ａが４以内となるものである請求項１または２に記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【請求項４】

前記粘着剤層は、使用後、剥離する際の接着力が３～５０g/25㎜である請求項１ないし３のいずれかに記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【請求項５】

前記中間層は、ガラス転移点が－３０～１００℃の樹脂を主成分とする請求項１ないし４のいずれかに記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばフレキシブル印刷回路基板（以下「ＦＰＣ基板」という）のような被着体を支持するための耐熱再剥離性粘着フィルムに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ＦＰＣ基板を製造する場合、可とう性樹脂基板に銅箔を積層し、該銅箔にエッチングを施すことにより、所定の回路パターンを作っている。

【０００３】

このとき、基板が可とう性であるが故に、再剥離性粘着フィルムを基板（銅箔面と反対側）に貼着し、強度を高めた状態でエッチングやその後の処理を行っている。

【０００４】

この再剥離性粘着フィルムは、基材と、ＦＰＣ基板に貼るための粘着剤層で構成されており、各処理を行ったのち最終的には不要となり、ＦＰＣ基板から剥離、除去される。

【０００５】

ところで、銅箔をエッチングによりパターニングした後、銅箔を保護するために、銅箔に基材と熱硬化性接着層からなる熱硬化シートを接着することが行われている。この接着には、銅箔面に硬化前の熱硬化シートを積層し、次いでこれを加熱し、接着させることが必要である。

【０００６】

しかし、従来の再剥離性粘着フィルムでは、前記熱硬化のための加熱工程のような、高温や高圧環境下にさらされると、再剥離性粘着フィルムの粘着剤層の接着力が増大し、最終的にＦＰＣ基板から再剥離性粘着フィルムを剥す際に、剥しにくくなり、極端な場合には剥がれないこともある。さらには、再剥離性粘着フィルムを剥した後も、ＦＰＣ基板の表面に粘着剤が残存することがあり、それを完全に取り除くために、多大な手間がかかる。

【０００７】

以上の理由から、従来の再剥離性粘着フィルムは、加熱工程を経るもの等への使用には不向きであった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高温環境下を経ても接着力の増大が少なく、剥離が容易な耐熱再剥離性粘着フィルムを提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（１）～（５）の本発明により達成される。

【００１０】

（１）　耐熱性基材と、粘着剤層とを有する耐熱再剥離性粘着フィルムであって、

前記粘着剤層は、官能基含有モノマー成分を含むアクリル系粘着剤と、架橋剤としての脂肪族ポリイソシアナートとを含有し、

前記耐熱性基材と前記粘着剤層との間の接着力を増強する接着力増強手段として前記耐熱性基材と前記粘着剤層との間に中間層を有し、

前記中間層は、ポリエステル樹脂と、架橋剤としての脂肪族ポリイソシアナートと、スズ系架橋促進剤とを含むことを特徴とする耐熱再剥離性粘着フィルム。

【００１１】

（２）　前記粘着剤層は、スズ系の架橋促進剤を含む上記（１）に記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【００１２】

（３）　前記粘着剤層は、常温下での接着力をＡ、加熱後常温に戻したときの接着力をＢとしたとき、Ｂ／Ａが４以内となるものである上記（１）または（２）に記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【００１３】

（４）　前記粘着剤層は、使用後、剥離する際の接着力が３～５０g/25㎜である上記（１）ないし（３）のいずれかに記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【００１５】

（５）　前記中間層は、ガラス転移点が－３０～１００℃の樹脂を主成分とする上記（１）ないし（４）のいずれかに記載の耐熱再剥離性粘着フィルム。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムを添付図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

【００１８】

図１は、本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの実施例を示す概略断面図である。

【００１９】

図１に示すように、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａは、耐熱性基材２と、粘着剤層３と、剥離シート４とで構成されている。

【００２０】

耐熱性基材２は、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを被着体に貼着した場合に、被着体を保護し、支持する機能を有する。

【００２１】

耐熱性基材２は、それ自体が環境条件、例えば温度や湿度などの変化に対する寸法安定性に優れたものが好ましい。また、加工時における裁断または打ち抜き等に適したものが好ましい。

【００２２】

また、耐熱性基材２は、耐熱性を有する。この耐熱性は、後述するような高温環境下で使用した場合でも、変形、変質等を生じず、被着体保護機能を失わないようなものであればよい。

【００２３】

このような耐熱性基材２としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、フッ素系樹脂などからなるフィルム基材が挙げられる。

【００２４】

耐熱性基材２の厚さは、被着体を保護し、必要かつ十分な強度で支持することが可能なものであれば特に限定されず、例えば、１０～２５０μm 程度のものが好ましく、２５～１００μm 程度のものがより好ましい。

このような耐熱性基材２の片面には、粘着剤層３が形成されている。

【００２５】

この粘着剤層３により、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを被着体に貼着することができる。

【００２６】

粘着剤層３は、接着力を発揮するために、主成分として粘着剤、特にアクリル系粘着剤を含んでいる。

【００２７】

アクリル系粘着剤としては、例えば、粘着性を与える低Ｔｇの主モノマー成分、接着性や凝集力を与える高Ｔｇのコモノマー成分、架橋や接着性改良のための官能基含有モノマー

成分を主とする重合体または共重合体よりなるものが挙げられる。

【００２８】

主モノマー成分としては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸アルキルエステルや、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

【００２９】

コモノマー成分としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニル基含有化合物などが挙げられる。

【００３０】

主モノマー成分とコモノマー成分との含有比率は、粘着剤層３と被着体との剥離性及び耐熱性を向上させるために、１０：９０～９０：１０であることが好ましく、２０：８０～８０：２０であることがより好ましい。

【００３１】

官能基含有モノマー成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド等のヒドロキシル基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

【００３２】

粘着剤層３は、架橋剤として脂肪族ポリイソシアナートを含有している。これを含有することにより、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを熱処理に供しても粘着剤層３の接着力の増加を抑えることができる。そして、加熱後も、被着体から耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを剥すことが容易となり、さらには、剥離後、被着体の表面に粘着剤が残ることを抑制することができる。また、粘着剤がゲル化せず、安定して製造することができる。

【００３３】

このような脂肪族ポリイソシアナートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどを有するものが挙げられる。

【００３４】

前記架橋剤の含有量は、粘着剤層３中の粘着剤１００重量部に対し、０．１～１０重量部程度が好ましく、０．５～５重量部程度がより好ましい。含有量がこの範囲の上限値を超えると粘着剤の製造、塗工中に配合液がゲル化したり、接着力が低くなる場合があり、下限値を下回ると接着力が高くなりすぎたり、被着体に貼着後、剥離する際、剥離性が損われ、被着体面に粘着剤が残存する場合があるからである。

【００３５】

また、粘着剤層３は、架橋剤の反応性向上のために、架橋促進剤を含んでいることが好ましい。

【００３６】

この架橋促進剤としては、例えば、トリエチルアミン系、ナフテン酸コバルト系、スズ系のものが使用できるが、その中でも、触媒活性度が高く、架橋反応性の良い塩化第１スズ、テトラ－ｎ－ブチルスズ、塩化第２スズ、トリメチルスズヒドロキシド、ジメチル２塩化スズ、ジ－ｎ－ブチルスズジラウリレートなどのスズ系架橋促進剤が好ましく用いられる。

【００３７】

前記架橋促進剤の含有量は、粘着剤層中の粘着剤１００重量部に対し、０～１重量部程度が好ましく、０．０００１～０．０１重量部程度がより好ましい。含有量がこの範囲の上限値を超えると粘着剤の製造、塗工中に配合液がゲル化したり、接着力が低くなる場合があるからである。

【００３８】
粘着剤層３の厚さ（乾燥膜厚）は、被着体に粘着することが可能なものであれば特に限定されず、３～１００μｍ、好ましくは１０～５０μｍ程度である。
【００３９】
粘着剤層３の接着力は、常温下（２３℃）での接着力をＡ（g/25㎜）とし、加熱（１８０℃×１時間）後常温に戻したときの接着力をＢ（g/25㎜）とした場合に、Ｂ／Ａが４以内であることが好ましく、３以内であることがより好ましい。Ｂ／Ａがこの値以内であると、加熱・加圧後も粘着剤層３の接着力の増加を低く抑えることができ、加熱・加圧後に、被着体から耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを剥すことが容易となるからである。
【００４０】
また、粘着剤層３は、例えば熱処理、加熱・加圧工程などの高温環境下を経た後、常温下で剥離する際の接着力は３～５０g/25㎜程度であることが好ましく、５～４０g/25㎜程度であることがより好ましい。接着力がこの範囲の上限値を超えると、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを被着体から剥しにくくなる場合があり、剥離後も、被着体の表面に粘着剤が残存し易くなる場合があるからである。一方、下限値未満だと、剥離するまで被着体を十分に支持し得ない場合があるからである。
【００４１】
粘着剤層３には、剥離シート４が貼着されている。
剥離シート４は、公知のいずれのものを使用してもよい。剥離シート４の基材としては、例えば、紙やポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどよりなる樹脂フィルムが挙げられる。そして、この基材の粘着剤層３との接合面を剥離剤（例えば、シリコーン系剥離剤など）で処理したものも使用される。
【００４２】
剥離シート４の厚さは特に限定されず、例えば、１５～２５０μｍ程度が好ましい。
【００４３】
尚、本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムは、耐熱性基材２と粘着剤層３との接着性を増強するために、耐熱性基材２と粘着剤層３との間に接着力増強手段を有することが好ましい。このような接着力増強手段を有することにより、耐熱性基材２と粘着剤層３との密着性が向上し、被着体と粘着剤層３との接着力を相対的に低下させることができる。これにより、耐熱再剥離性粘着フィルムを被着体から剥したときに、基板の表面に粘着剤が残ることを抑制できる。
【００４４】
接着力増強手段の一例として、例えば、図２に示すように耐熱性基材２と粘着剤層３との間に、中間層５を介挿することが挙げられる。
【００４５】
以下、図２に示す耐熱再剥離性粘着フィルム１Ｂについて、前記耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａとの相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。
【００４６】
中間層５の構成成分としては、耐熱性基材２と粘着剤層３との密着性を向上させることができるものが好ましい。このような構成成分としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂などを主成分として使用したものが挙げられる。
【００４７】
また、この樹脂の主成分のガラス転移点（Ｔｇ）は、－３０～１００℃程度が好ましく、０～８０℃程度がより好ましく、２０～６０℃程度がさらに好ましい。ガラス転移点がこの範囲の上限値を超えると、または下限値を下回ると耐熱性基材２との密着性が悪くなる場合があるからである。
【００４８】
また、中間層５は、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を含有することにより、粘着剤層３との密着性を向上させることができるとともに、耐熱性がより向上するからである。

【００４９】
また、この架橋剤は、脂肪族ポリイソシアナートであることが好ましい。粘着剤層３は架橋剤として脂肪族ポリイソシアナートを含有しているので、粘着剤層３との密着性がより向上するからである。
【００５０】
このような脂肪族ポリイソシアナートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどを有するものが挙げられる。
【００５１】
前記架橋剤の含有量は、中間層５の主成分１００重量部に対し、０～１０重量部程度が好ましく、０．５～３．０重量部程度がより好ましい。含有量がこの範囲の上限値を超えると余剰の架橋剤が粘着剤層３に移行し、粘着剤層３の粘着特性に悪影響を与える場合があるからである。
【００５２】
また、中間層５は、架橋剤を含有する場合に、架橋剤の反応性向上のために、架橋促進剤を含有することが好ましい。
【００５３】
この架橋促進剤は、スズ系架橋促進剤であることが好ましい。粘着剤層３に架橋促進剤としてスズ系架橋促進剤を含有している場合は、粘着剤層３との密着性が向上するからである。
【００５４】
このようなスズ系架橋促進剤としては、例えば、ジ－ｎ－ブチルスズジラウリレート、塩化第１スズ、テトラ－ｎ－ブチルスズ、塩化第２スズ、トリメチルスズヒドロキシド、ジメチル２塩化スズなどが挙げられる。
【００５５】
前記架橋促進剤の含有量は、中間層５の主成分１００重量部に対し、０～１重量部程度が好ましく、０．０１～０．２重量部程度がより好ましい。
【００５６】
中間層５の厚さは、例えば、０．０５～１０μｍ程度のものが好ましく、０．１～５μｍ程度のものがより好ましい。
【００５７】
他の接着力増強手段としては、例えば、耐熱性基材２の表面に、粗面加工（例えばエンボス処理）、コロナ処理、プラズマ処理などを施したものが挙げられる。
【００５８】
以上のような耐熱再剥離性粘着フィルムは、例えば以下のようにして製造される。
【００５９】
［１］まず、粘着剤、脂肪族ポリイソシアナート系架橋剤と必要に応じ架橋促進剤を溶媒中で混合し、粘着剤層３の原料を得る。
【００６０】
溶媒としては、これらの物質を溶解可能なものであれば特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノンやこれらの混合溶媒などが挙げられる。
【００６１】
［２］次に、［１］で得た粘着剤層３の原料を、耐熱性基材２の片面に塗布、乾燥する。これにより、耐熱性基材２の表面に粘着剤層３が形成される。
【００６２】
［３］次に、上記［２］で得た耐熱性基材２上に施された粘着剤層３に、剥離シート４を貼り合わせる。貼り合わせを十分に行うために、ローラで加圧してもよい。
このようにして、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを得ることができる。
【００６３】
尚、中間層５を設ける場合は、前記耐熱性基材２の片面にあらかじめ、ポリエステル樹脂

等の主成分と必要に応じ架橋剤、架橋促進剤を溶媒中で混合した中間層５の原料を塗布、乾燥して中間層５を設けておく。

【００６４】

尚、溶媒としては、これらの物質を溶解可能なものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサノン、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブやこれらの混合溶媒などが挙げられる。そして、前記中間層５上に粘着剤層３を形成し、形成された粘着剤層３上に剥離シート４を貼り合わせる。その操作は前記［２］，［３］と同じに行えばよい。このようにして耐熱再剥離性粘着フィルム１Ｂを得ることができる。

【００６５】

以下、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａの使用方法（作用）の一例を図３～図６に基づいて説明する。

【００６６】

図１に示すような耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａの剥離シート４を剥し、被着体として基板６の支持基材６１に貼着する。ここで、基板６は、支持基材６１と銅箔などの金属箔６２とからなる。

【００６７】

図３に示すように、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを基板６に貼着することにより、基板６を補強し、全体の強度を高めることができる。さらには、基板６（特に支持基材６１）を保護し、以下の工程での取扱いを容易にすることができる。

【００６８】

被着体である支持基材６１は耐熱性樹脂フィルムであることが好ましい。後述するように、基板６は熱処理に供されるからである。

【００６９】

このような耐熱性樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂などから成る樹脂フィルムが挙げられる。

【００７０】

次に、この耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａ（剥離シート４を除く、以下、本作用の説明において同じ）が貼着された基板６の金属箔６２に対しエッチングを施し、洗浄後加熱乾燥し、図４に示すように、金属箔６２の不要な部分を除去し、所定の回路パターンを得る。

【００７１】

次に、図５に示すように、エッチングによりパターニングされた金属箔６２にカバーフィルム７を設け、加熱処理し、貼り付ける。このカバーフィルム７により金属箔６２が保護され、酸化、断線、折れ、短絡等が防止される。

【００７２】

カバーフィルム７は、金属箔保護用シート７２と、該シート７２の片面に施された熱硬化性接着層７１とで構成されている。熱硬化性接着層７１は、加熱により接着力を得るものである。

【００７３】

加熱処理時においても、耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを基板６に貼着したままにすることにより、基板６を引き続き保護することができる。

【００７４】

熱処理の温度は、７０～２５０℃程度が好ましく、９０～２００℃程度がより好ましい。温度がこの範囲の上限値を超えると、カバーフィルム７が劣化する場合があり、下限値未満だと、カバーフィルム７の金属箔６２への接着が不十分となる場合があるからである。

【００７５】

また、熱処理時に加熱とともに加圧することも可能である。この場合の圧力は、１０～６０kg/cm^{2}程度が好ましく、２０～４０kg/cm^{2}程度がより好ましい。圧力がこの範囲の上限

値を超えると、エッチングによりパターニングされた金属箔６２が破損する場合があり、下限値未満であると、温度条件によっては、カバーフィルム７の金属箔６２への接着が不十分となる場合があるからである。

【００７６】

次に、基板６から耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを剥す。これにより、図６に示すように、カバーフィルム７が接着された基板６、すなわち、フレキシブル印刷回路基板（ＦＰＣ基板）が得られる。

【００７７】

耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを剥すときの温度は、熱処理時の温度より低い温度、好ましくは５～５０℃で剥す。前述したように熱処理後の粘着剤層３の接着力の増大が抑えられるので、基板６から耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａを容易に剥すことができる。さらには、剥離後、基板６の表面に粘着剤が残存することもない。

【００７８】

耐熱再剥離性粘着フィルム１Ｂも耐熱再剥離性粘着フィルム１Ａと同様に使用できる。

【００７９】

以上述べたように、本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムは、高温や、高温・高圧などの環境を経ても、粘着剤層の接着力が増大しにくく、基板からの剥離性に優れる。

【００８０】

また、被着体は、フレキシブル印刷回路基板に限定されることなく、高温環境下を経る各種のものにも使用可能である。

【００８１】

また、本発明は、被着体に貼着後、例えば、エッチング処理後の乾燥工程などにより、少なくとも１回被着体貼着時の温度より高い温度を経る場合でもよい。

【００８２】

この場合でも、粘着剤層３の接着力の上昇は抑えられるので、本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムが経る温度履歴より低い温度で、耐熱再剥離性粘着フィルムを被着体から容易に剥すことが可能となる。

【００８３】

【実施例】

以下、具体的実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。

【００８４】

（参考例１）

中間層がない耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。

【００８５】

まず、アクリル系粘着剤（サイデン化学社製「Ｔ－７１９」組成：アクリル酸２－エチルヘキシル３０部（重量部、以下同じ）、酢酸ビニル６９．５部、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート０．５部（平均分子量１７万））１００部と、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアナートを有する脂肪族ポリイソシアナート（日本ポリウレタン社製「コロネートＨＸ」（１００％濃度））１．０部と、架橋促進剤としてジ－ｎ－ブチルスズジラウリレート（東京化成社製）０．００１部と、溶媒としてメチルエチルケトン３０部とを混合・攪拌し、粘着剤層の原料を得た。

【００８６】

次に、これを耐熱性基材としてポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（厚さ５０μｍ）の片面に、乾燥膜厚が１５μｍとなるように塗布、乾燥し、耐熱性基材の表面に粘着剤層を形成させた。

【００８７】

次に、この形成させた粘着剤層に剥離シートを積層し、耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。剥離シートの構成材料はポリプロピレンであり、厚さは、４０μｍであった。

【００８８】

（参考例２）

中間層を有すること以外は参考例１と同様の耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００８９】
まず、ポリエステル樹脂（ユニチカ株式会社製「エリーテル３２１０・１２Ｓ」；Ｔｇ４５℃、以下の実施例において同じ。）１００部と、溶媒としてシクロヘキサノン１０部と酢酸エチル９０部とを混合・撹拌し、中間層の塗料を得た。なお、架橋剤と架橋促進剤は添加しなかった。
【００９０】
次に、この中間層の塗料を耐熱性基材の表面に乾燥膜厚が１．５μｍ となるように塗布、乾燥し、耐熱性基材の表面に中間層を形成させた。
【００９１】
次に、参考例１と同じ粘着剤層を中間層上に形成し、粘着剤層上に剥離シートを貼り合わせ、耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００９２】
（実施例３）
中間層が架橋剤と架橋促進剤を有し、中間層の厚さが異なること以外は、参考例２と同様の耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００９３】
まず、ポリエステル樹脂１００部と、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアナートを有する脂肪族ポリイソシアナート（日本ポリウレタン社製「コロネートＨＸ」）１．５部と、架橋促進剤としてジ－ｎ－ブチルスズジラウリレート（東京化成社製）０．１部と、溶媒としてシクロヘキサノン１０部と酢酸エチル９０部とを混合・攪拌し、中間層の塗料を得た。
【００９４】
次に、この中間層の塗料を基材の表面に乾燥膜厚が０．５μｍ となるように塗布、乾燥し、基材の表面に中間層を形成させた。
そして、参考例２と同様にして、耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００９５】
（実施例４）
基材の表面への中間層の乾燥膜厚が１．５μｍ であること以外は、実施例３と同様にして耐熱再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００９６】
（比較例１）
架橋剤としてトリレンジイソシアナートを有する芳香族系イソシアナート架橋剤（東洋インキ製造社製「ＢＨＳ－８５１５」（３７．５％濃度））１．０部を用いた以外は参考例１と同様にして、粘着剤層の原料を得た。
そして、参考例１と同様にして、再剥離性粘着フィルムを製造した。
【００９７】
（比較例２）
架橋剤量を２．７部にした以外は、比較例１と同様にして、粘着剤層の原料を得た。
【００９８】
そして参考例１と同様にして、再剥離性粘着フィルムを製造しようとしたが、粘着剤がゲル化してしまい、再剥離性粘着フィルムを製造することができなかった。
【００９９】
このことは、芳香族イソシアナートが脂肪族イソシアナートよりもヒドロキシル基と反応しやすいためと考えられる。
【０１００】
以上、参考例１、２、実施例３、４および比較例１における中間層および粘着剤層の組成等を下記表１に示す。
【０１０１】
【表１】

【０１０２】

表　1

		参考例１	参考例２	実施例３	実施例４	比較例１
基　材		ＰＥＴ 厚さ：５０μｍ	ＰＥＴ 厚さ：５０μｍ	ＰＥＴ 厚さ：５０μｍ	ＰＥＴ 厚さ：５０μｍ	ＰＥＴ 厚さ：５０μｍ
中間層	主成分	なし	ポリエステル樹脂　１００部	ポリエステル樹脂　１００部	ポリエステル樹脂　１００部	なし
	架橋剤		なし	脂肪族系ポリイソシアネート　1.5部	脂肪族系ポリイソシアネート　1.5部	
	架橋促進剤		なし	ジブチルスズジラウリレート　0.1部	ジブチルスズジラウリレート　0.1部	
	厚さ		１．５μｍ	０．５μｍ	１．５μｍ	
粘着剤層	主成分	アクリル酸2-エチルヘキシル　30部 酢酸ビニル　69.5部 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート 0.5部	アクリル酸2-エチルヘキシル　30部 酢酸ビニル　69.5部 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート 0.5部	アクリル酸2-エチルヘキシル　30部 酢酸ビニル　69.5部 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート 0.5部	アクリル酸2-エチルヘキシル　30部 酢酸ビニル　69.5部 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート 0.5部	アクリル酸2-エチルヘキシル　30部 酢酸ビニル　69.5部 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート 0.5部
	架橋剤	脂肪族系ポリイソシアネート　1.0部	脂肪族系ポリイソシアネート　1.0部	脂肪族系ポリイソシアネート　1.0部	脂肪族系ポリイソシアネート　1.0部	芳香族系ポリイソシアネート　1.0部
	架橋促進剤	ジ-n-ブチルスズジラウリレート 0.001 部	ジ-n-ブチルスズジラウリレート 0.001 部	ジ-n-ブチルスズジラウリレート 0.001 部	ジ-n-ブチルスズジラウリレート 0.001 部	ジ-n-ブチルスズジラウリレート 0.001 部
	厚さ	１５μｍ	１５μｍ	１５μｍ	１５μｍ	１５μｍ

10　20　30　40　50

［粘着剤層の接着力の測定］
参考例１、２、実施例３、４および比較例１の粘着フィルムを用いてそれぞれの接着力を測定した。
【０１０３】
まず、参考例１、２、実施例３、４および比較例１の粘着フィルムの剥離シートを剥し、ポリイミドフィルムを被着体として、それぞれ貼着した。
【０１０４】
次に、これらを常温（２３℃、６５％RH）で２４時間放置し、接着力をそれぞれ測定した。
【０１０５】
次に、これらを温度１８０℃×１時間加熱した後、常温まで冷却し、接着力をそれぞれ測定した。
【０１０６】
以上より、常温下での接着力をＡ、加熱後常温に戻したときの接着力をＢとし、Ｂ／Ａを算出した。
これらの結果を下記表２に示す。
【０１０７】
【表２】

表 2

	参考例1	参考例2	実施例3	実施例4	比較例1
常温での接着力A (g/25mm)	18	20	19	22	14
加熱後の接着力B (g/25mm)	37	39	41	39	77
B／A	2.1	2.0	2.2	1.8	5.5

【０１０８】
表２の結果に示されるように、実施例では、比較例１に比べ、熱処理を行った後の接着力の増加が抑えられていた。
【０１０９】
［ＦＰＣ基板からの剥し易さ］
参考例１、２、実施例３、４および比較例１における粘着フィルムのＦＰＣ基板からの剥し易さを調べた。
【０１１０】
まず、参考例１、２、実施例３、４および比較例１における粘着フィルムの剥離シートを剥し、被着体にそれぞれ貼着した。被着体は、ＦＰＣ基板を構成する基材であり、その材質はポリイミドであった。
【０１１１】
次に、熱処理として上記粘着フィルムが貼着されたＦＰＣ基板を温度１８０℃、圧力３０kg/cm^{2}の環境下に３０分間おいた。
【０１１２】
次に、常温常圧に戻してから、粘着フィルムをＦＰＣ基板から手で剥し、その剥し易さを調べた。
【０１１３】
その結果、比較例１の粘着フィルムは剥離が重く、ＦＰＣ基板から容易に剥がれなかった。一方、実施例３、４の耐熱再剥離性粘着フィルムは、いずれも剥離が軽く、良好にＦＰＣ基板から剥がれた。

【０１１４】
［碁盤目テスト］
剥離時に、被着体に粘着剤が残る量を調べるため、碁盤目テストを行った。
【０１１５】
まず、参考例１、２、実施例３、４および比較例１における粘着フィルムの剥離シートを剥し、これにより露出した粘着剤層にカッターナイフで、すきま間隔１㎜でます目の数を１００個、碁盤目状に切り傷を付けた。
【０１１６】
次に、これを前記［ＦＰＣ基板からの剥し易さ］と同様の被着体に貼り、同様の熱処理を行った。
【０１１７】
次に、常温常圧に戻してから、粘着フィルムを被着体から剥した。
そして、被着体上に残留した粘着剤層のます目の数を数え、０～１０点の点数をつけて評価を行った。
以下、この評価方法を詳述する。
【０１１８】
０点：被着体上の粘着剤層の残留がます目の数で３０個以上。
２点：被着体上の粘着剤層の残留がます目の数で１５個以上３０個未満。
４点：被着体上の粘着剤層の残留がます目の数で１０個以上１５個未満。
６点：被着体上の粘着剤層の残留がます目の数で３個以上１０個未満。
８点：被着体上の粘着剤層の残留がます目の数で３個未満。
１０点：被着体上の粘着剤層の残留がなかった。
【０１１９】
そして、評価点数が４点以上だったものを合格とし、４点未満だったものを不合格とした。
【０１２０】
その結果、実施例３、４の耐熱再剥離性粘着フィルムの粘着剤層は、いずれも合格し、比較例１は不合格であった。
ＦＰＣ基板からの剥し易さおよび碁盤目テストの結果を下記表３に示す。
【０１２１】
【表３】

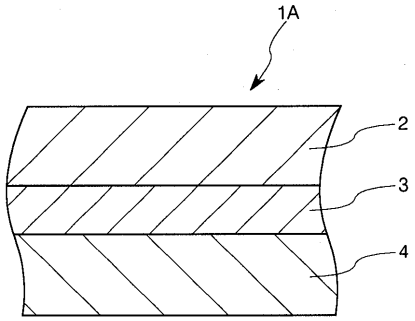
表 3

	参考例1	参考例2	実施例3	実施例4	比較例1
ＦＰＣ基板からの剥しやすさ	○ （剥離軽く良好）	○ （剥離軽く良好）	○ （剥離軽く良好）	○ （剥離軽く良好）	× （剥離重く剥れず）
碁盤目テスト	6点 合　格	8点 合　格	8点 合　格	10点 合　格	0点 不合格

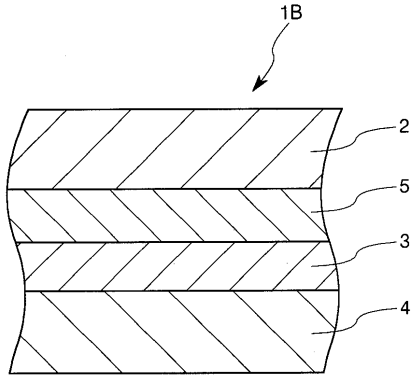
【０１２２】
表３の結果に示されるように、比較例１の再剥離性粘着フィルムを熱処理に供すると、被着体から剥がれにくくなり、また、剥した後も、被着体に粘着剤が多く残る。
【０１２３】
一方、実施例３、４の耐熱再剥離性粘着フィルムは、熱処理に供しても、被着体から剥がれにくくならず、また、剥した後も、被着体に粘着剤が残りにくいことが確認された。特に、中間層を有する実施例３、４の耐熱再剥離性粘着フィルムは、被着体に粘着剤が非常に残りにくく、その中でも特に実施例４が優れていることが分かった。

【０１２４】
【発明の効果】
以上述べたように、本発明によれば、高温環境下を経ても、粘着剤層の接着力が増大しにくい耐熱再剥離性粘着フィルムを得ることができる。
【０１２５】
従って、本発明によれば、例えば熱処理、加熱・加圧工程などの高温環境下を経た後でも、被着体から容易に剥すことができ、さらには、剥離後も粘着剤が被着体の表面に残りにくい。
【０１２６】
特に、中間層のような接着力増強手段を設けた場合には、この効果がより顕著に発揮される。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの実施例を示す概略断面図である。
【図２】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの他の実施例を示す概略断面図である。
【図３】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの使用状態を示す概略断面図である。
【図４】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの使用状態を示す概略断面図である。
【図５】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの使用状態を示す概略断面図である。
【図６】本発明の耐熱再剥離性粘着フィルムの使用状態を示す概略断面図である。
【符号の説明】
１Ａ、１Ｂ　耐熱再剥離性粘着フィルム
２　耐熱性基材
３　粘着剤層
４　剥離シート
５　中間層
６　基板
６１　支持基材
６２　金属箔
７　カバーフィルム
７１　熱硬化性接着層
７２　金属箔保護用シート

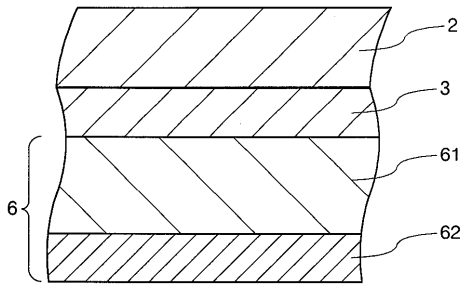
【図１】



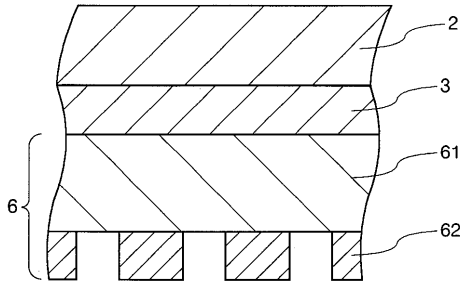
【図２】



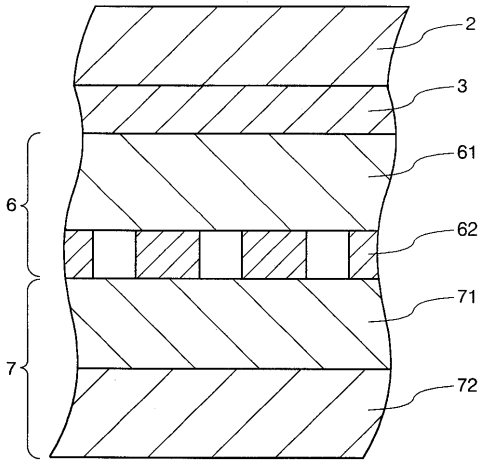
【図３】



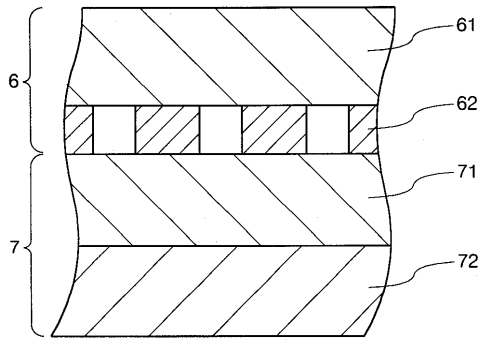
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－０４０９２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１４３８４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０６５３３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０９４４９４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 1/00-201/10
H05K 1/02